

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit : ~~1712~~ 1711
Examiner : *Sergent*
Serial No. : 10/035,768
Filed : December 26, 2001
Inventors : Hideho Tanaka
: Masaru Kunimura
: Kohichi Kashiwagi
: Takayoshi Kaneko
Title : THERMOPLASTIC
: POLYURETHANE



22469

PATENT TRADEMARK OFFICE

Docket No.: 1387-01

Confirmation No.: 3833

Dated: April 25, 2002

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

We submit herewith the certified copies of Japanese Patent Application No. 2000-394482, filed December 26, 2000, and Japanese Patent Application No. 2001-032349, filed February 8, 2001, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,

TDC
T. Daniel Christenbury
Reg. No. 31,750
Attorney for Applicants

TDC:gj
(215) 563-1810

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-394482

出 願 人

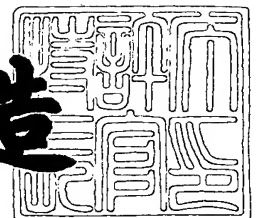
Applicant(s):

宇部興産株式会社

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110082

【書類名】 特許願
【整理番号】 IWP001226Z
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 64/02
C08G 65/28

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 田中 秀穂

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

【氏名】 国村 勝

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 柏木 公一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 金子 孝芳

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状ポリエーテルカーボネートジオール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキレン基 (a) とアルキレン基 (b) 及び／又は (c) とがエーテル結合を介して結合してなるポリエーテルジオール（但し、アルキレン基 (b) の平均モル数 (n) 及びアルキレン基 (c) の平均モル数 (m) は、アルキレン基 (a) 1 モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。）と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール。

(a) $-(CH_2)_6-$

(b) $-(CH_2)_2-$

(c) $-CH_2CH(CH_3)-$

【請求項 2】 ポリエーテルジオールが、1, 6-ヘキサンジオールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させて得られるポリエーテルジオールである、請求項 1 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 3】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が 150～450 である、請求項 1 又 2 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 4】 数平均分子量が 500～5000 である、請求項 1～3 のいずれか記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 5】 前記アルキレン基 (a) と前記アルキレン基 (b) がエーテル結合を介して結合してなるポリエーテルジオール（但し、アルキレン基 (b) の平均モル数 (n) は、アルキレン基 (a) 1 モルに対して $1 < n \leq 5$ を満たす数値である。）と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 6】 ポリエーテルジオールの数平均分子量が 150～450 である、請求項 5 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【請求項 7】 数平均分子量が 500～5000 である、請求項 5 又は 6 記載の液状ポリエーテルカーボネートジオール。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は液状ポリエーテルカーボネートジオールに関する。液状ポリエーテルカーボネートジオールは、ポリウレタン、ポリエステル等の原料の他、高分子改質剤、高分子可塑剤などとして使用することができる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリウレタン、ポリエステル等の樹脂の原料に使用されるポリオールとしては、従来、ポリエーテルジオールやポリエステルジオールが主体であったが、耐熱性、耐加水分解性、耐候性などに優れた樹脂が得られることから、ポリカーボネートジオールが注目されてきている。しかし、反面、ポリカーボネート系の樹脂は剛性が高く伸びが小さいため、従来の樹脂（特にポリエーテル系）に比べて柔軟性に欠けることが指摘されていた。また、ガラス転移温度が高く、低温特性に劣ることも問題であった。このため、前記ポリオールとして、エーテル基を分子内に挿入したポリカーボネートジオール（即ち、ポリエーテルカーボネートジオール）が問題解決に当たって提案されている。

【 0 0 0 3 】

これらポリエーテルカーボネートジオールのジオール成分としては、例えば、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール（特に 1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートグリコール）とエチレンオキシド構造単位を含む混合ジオールであるか、或いは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキシド構造単位を主成分として有するブロック共重合体であるかいずれかの高分子ジオール（特開昭 5 9 - 6 6 5 7 7 号公報）や、

【 0 0 0 4 】

1, 6-ヘキサンジオールをエーテル化して得られるポリエーテルジオール（特開昭 6 3 - 3 0 5 1 2 7 号公報）、ポリエーテルポリオール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）と多価アルコール（エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブ

タンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等)の混合物(特開平2-25582
2号公報)などが使用されている。

【0005】

しかし、前記のようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテルカーボネートジオールは、室温で徐々に固化するか又は高粘稠液体で粘度が高いなど、取扱いにくいものであった。更に、それらのガラス転移温度が十分に低くないため、得られる樹脂の柔軟性や低温特性も満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記のような従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。即ち、本発明は、低粘度で(取扱いが容易で)、かつガラス転移温度の低い(柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる)液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、アルキレン基(a)とアルキレン基(b)及び/又は(c)とがエーテル結合を介して結合してなるポリエーテルジオール(但し、アルキレン基(b)の平均モル数(n)及びアルキレン基(c)の平均モル数(m)は、アルキレン基(a)1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。)と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールによって達成される。

【0008】

- (a) $-(CH_2)_6-$
- (b) $-(CH_2)_2-$
- (c) $-CH_2CH(CH_3)-$

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の液状ポリカーボネートジオールは、前記アルキレン基(a)と前記ア

ルキレン基 (b) 及び／又は (c) とがエーテル結合を介して結合してなるポリエーテルジオール (但し、n、mは、それぞれ、アルキレン基 (a) 1 モルに対する、アルキレン基 (b)、(c) の平均モル数を表し、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。) と、カーボネート化合物を反応させて得られるものである。なお、本発明で「液状」とは常温で流動性を有する状態をいう。

【0010】

本発明で使用されるポリエーテルジオールは、前記のように、アルキレン基 (a) と (b) 及び／又は (c) とがそれぞれエーテル結合を介して結合している (各アルキレン基同士は直接結合していない) もので、カーボネート結合を含んでいない。このようなポリエーテルジオールは公知の方法 (例えば、1, 6-ヘキサンジオールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加反応させる方法など) により製造できるが、市販品を使用することもできる。

【0011】

前記のようなポリエーテルジオールの製造方法としては、例えば、特開平 1 0 - 3 6 4 9 9 号公報や特開平 1 0 - 2 0 4 1 7 1 号公報などに記載の方法が挙げられる。即ち、本発明で使用されるポリエーテルジオールは、例えば、1, 6-ヘキサンジオールと塩基性アルカリ金属化合物触媒 (アルカリ金属水酸化物等) を入れた反応器に、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを連続的に送入しながら、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ ($49 \sim 490 \text{ kPa}$) で、所定の (n、m に対応する) 分子量が得られるまで反応させ、次いで、中和、脱水、乾燥、濾過などの後処理を行って製造することができる。後処理は、場合により、水洗、乾燥のみでもよく、また、触媒除去のために吸着や蒸留を組合わせて行っても差し支えない。

【0012】

また、本発明で使用されるポリエーテルジオールは、1, 6-ヘキサンジオールの一部 (50 モル%以下) が単独又は複数の他のジオールで置換されていてもよい。このようなジオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノ

ナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールが挙げられる。

【0013】

本発明で使用されるポリエーテルジオールの数平均分子量は150～450、更には170～410であることが好ましい。また、本発明で使用されるポリエーテルジオールの中では、前記アルキレン基(a)と前記アルキレン基(b)がエーテル結合を介して結合してなる(前記アルキレン基(c)を含有しない; $m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である)ポリエーテルジオールが好ましい。即ち、本発明で使用するポリエーテルジオールとしては、前記アルキレン基(a)と前記アルキレン基(b)がエーテル結合を介して結合してなる(前記アルキレン基(c)を含有しない; $m = 0$ 、 $1 < n \leq 5$ である)ポリエーテルジオールで、数平均分子量が150～450、更には170～410であるものが特に好ましい。

【0014】

本発明で使用されるカーボネート化合物としては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族又は芳香族のカーボネート(炭酸エステル)が挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0015】

ポリエーテルジオールとカーボネート化合物の反応は、ポリカーボネートジオールを製造する公知の方法に従って行うことができる。即ち、前記のポリエーテルジオールとカーボネート化合物を、エステル交換触媒の存在下、副生する脂肪族又は芳香族アルコールを連続的に系外に抜き出しながらエステル交換反応させることにより、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを製造することができる。

【 0 0 1 6 】

このとき、ポリエーテルジオールの使用量は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、得られる液状ポリエーテルカーボネートジオール分子主鎖の両末端が実質的に水酸基となるように、カーボネート化合物に対して 0.8 ~ 3.0 倍モル、更には 0.85 ~ 2.0 倍モル、特に 0.9 ~ 1.5 倍モルであることが好ましい。なお、カーボネート化合物は単独又は複数で使用する。また、エステル交換触媒の使用量は、ポリエーテルジオールに対して重量基準で 1 ~ 5 0 0 0 p p m、更には 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

エステル交換反応の条件は、目的物を生成させることができるなら特に制限されないが、目的物を効率よく生成させることができるように、常圧下に 1 1 0 ~ 2 0 0 ℃ で 1 ~ 2 4 時間程度、次いで減圧下に 1 1 0 ~ 2 4 0 ℃ (特に 1 4 0 ~ 2 4 0 ℃) で 0.1 ~ 2 0 時間程度反応させ、更に同温度で徐々に真空度を高めながら最終的に 2 0 m m H g 以下となる減圧下で 0.1 ~ 2 0 時間程度反応させることが好ましい。また、副生アルコールを抜き出すためには、反応器に蒸留塔を設けることが好ましく、更に不活性ガス (窒素、ヘリウム、アルゴン等) 流通下で反応させてもよい。

【 0 0 1 8 】

なお、前記エステル交換触媒は前記エステル交換反応を触媒する化合物であれば特に制限されない。例えば、四塩化チタン、テトラアルコキシチタン (テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等) などのチタン化合物や、金属スズ、水酸化スズ、塩化スズ、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス (エチルヘキサノエート) などのスズ化合物が好ましく挙げられる。これらの中では、テトラアルコキシチタン (テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等)、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンオキシド、ブチルチントリス (エチルヘキサノエート) が好ましいが、中でもテトラアルコキシチタン (テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等) が特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の液状ポリカーボネートジオールは、数平均分子量が500～5000、更には500～3000程度であるものが好ましい。このため、反応生成物の水酸基価（分子量）が目標範囲から外れる場合、即ち、分子量が小さい場合は減圧下で更にポリエーテルジオールを留出させながら反応させ、また、分子量が大きい場合はポリエーテルジオールを添加して更にエステル交換反応させるなど、公知の方法によって分子量を調整することが好ましい。なお、必要であれば、分子量調整後、液状ポリエーテルカーボネートジオール中に残存するエステル交換触媒をリン系化合物（リン酸、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等）で不活性化しておくことが好ましい。

【0020】

以上のようにして、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得ることができる。このような本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの数平均分子量は500～5000、更には500～3000であることが好ましい。また、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールの中では、前記アルキレン基（a）と前記アルキレン基（b）がエーテル結合を介して結合してなる（前記アルキレン基（c）を含有しない； $m=0$ 、 $1< n \leq 5$ である）ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールが好ましい。即ち、本発明では、前記アルキレン基（a）と前記アルキレン基（b）がエーテル結合を介して結合してなる（前記アルキレン基（c）を含有しない； $m=0$ 、 $1< n \leq 5$ である）ポリエーテルジオールと、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールで、数平均分子量が500～5000、更には500～3000であるものが特に好ましい。なお、ポリエーテルジオールには、前記のように好適な数平均分子量のものがそれぞれ使用される。

【0021】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエーテルジオール及び液状ポリエーテルカーボネートジオールの物性は下記の方法によって測定した。

【0022】

1. 水酸基価 (OH 価 (mg KOH/g)) : JIS-K-1557 に準拠して分析し、次式により算出した。但し、式中、S は試料採取量 (g)、A は試料の滴定に要した 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、B は空試験に要した 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、f は 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{OH 価 (mg KOH/g)} = 28.05 (B - A) f / S$$

【0023】

2. 数平均分子量 (Mn) : 次式により算出した。

$$Mn = 112200 / \text{OH 価}$$

【0024】

3. 平均付加モル数 (n、m) : 次式により、エチレンオキシドの平均付加モル数 n 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数 m を算出した。但し、式中、Mn は数平均分子量を表す。

$$Mn = 44n + 58m + 118$$

【0025】

4. 酸価 (mg KOH/g) : 次式により算出した。但し、式中、S' は試料採取量 (g)、C は試料の滴定に要した 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、D は空試験に要した 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液の量 (ml)、f' は 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液のファクターを表す。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = 5.61 (C - D) f' / S'$$

【0026】

5. ガラス転移温度 (Tg (°C)) : 示差走査熱量計 (島津製作所製; DSC-50) を用いて、窒素ガス雰囲気中、昇温速度 10 °C/分の条件で測定した。

6. 粘度 (Pa · sec) : E 型回転粘度計 (東京計器製) を用いて 75 °C で測定した。

【0027】

実施例 1

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（ライオン（株）製；1，6-ヘキサンジオール1モルに対して平均2.03モルのエチレンオキシドを付加させたもの）を3.5～2.0 mmHgの減圧下で蒸留して、148～195℃の留出分をポリエーテルジオール（I）として得た。ポリエーテルジオール（I）の物性を表1に示す。

【0028】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

攪拌機、温度計、蒸留塔（分留管、還流ヘッド、コンデンサーを塔頂部に備える）を設置した内容積1 L（リットル）のガラス製反応器に、前記ポリエーテルジオール（I）2.30モル、ジメチルカーボネート（宇部興産（株）製）2.06モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン（触媒）0.507ミリモルを仕込み、還流下、170℃で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、100 mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、5.2～0.7 mmHgで9時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価49.8 mg KOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0029】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール（I）0.024モルを加え、200 mmHg、185℃で2時間攪拌して分子量調整した。得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、更に、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、100 mmHg、130℃で2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（A）の物性を表2に示す。

【0030】

実施例2

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（ライオン（株）製；1，6-ヘキサンジオール1モルに対して平均2.07モルのプロピレンオキシドを付加させたもの）を5.0～0.5 mmHgの減圧下で蒸留して、170～175℃の留出分をポリエーテル

ジオール (IV) として得た。ポリエーテルジオール (IV) の物性を表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール (IV) 2. 0 0 モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 2. 0 6 モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) 0. 2 5 9 ミリモルを仕込み、還流下、1 6 0℃で 3 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、1 3 時間かけて 1 9 0℃まで徐々に昇温し (途中 1 0 時間の時点で触媒 0. 2 5 9 ミリモルを追加し)、その後、温度を 1 9 0℃に保ったまま、1 0 0 mmHg で 3 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、4. 4 ~ 3. 7 mmHg で 1 1 時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価 5 6. 6 mg KOH / g の液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【 0 0 3 2 】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (B) の物性を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

比較例 1

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の内容積 2 L のガラス製反応器に、ジエチレングリコール 0. 8 5 モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 0. 8 1 モル、及びジエチレングリコールに対して 1 0 0 ppm (重量基準) のテトラ-*n*-ブトキシチタン (触媒) を仕込み、還流下、1 3 0℃で 3 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、5 時間かけて 1 9 0℃まで徐々に昇温し、その後、温度を 1 9 0℃に保ったまま、2 0 mmHg で 2 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。なお、2 0 mmHg までは 4 時間かけて減圧した。

【 0 0 3 4 】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、前記触媒と等モルのリン酸ジブチルを加え、110℃で2時間攪拌して触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（C）の物性を表2に示す。

【0035】

比較例2

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

ジエチレングリコールをトリエチレングリコール0.85モルに代えたほかは、比較例1と同様にして液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール（D）の物性を表2に示す。

【0036】

実施例3

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール（ライオン（株）製；1，6-ヘキサンジオール1モルに対して平均1.04モルのエチレンオキシドを付加させたもの）を4.0～0.5mmHgの減圧下で蒸留して、150～185℃の留出分をポリエーテルジオール（II）として得た。ポリエーテルジオール（II）の物性を表1に示す。

【0037】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例1と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール（II）2.30モル、ジメチルカーボネート（宇部興産（株）製）2.51モル、及びテトラ-*n*-ブトキシチタン（触媒）0.232ミリモルを仕込み、還流下、160℃で2時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6.5時間かけて190℃まで徐々に昇温し、その後、温度を190℃に保ったまま、300mmHgで0.5時間、更に100mmHgで3時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1.9～0.2mmHgで4.5時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、水酸基価47.2mgKOH/gの液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【0038】

このポリエーテルカーボネートジオールにポリエーテルジオール (II) 0. 0 2 3 モルを加えて、実施例 1 と同様に分子量調整した。得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、更に、実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (E) の物性を表 2 に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 4

〔ポリエーテルジオールの製造〕

ポリエーテルジオール (ライオン (株) 製 ; 1, 6 - ヘキサジオール 1 モルに対して平均 3. 0 2 モルのエチレンオキシドを付加させたもの) を 5. 0 ~ 0. 2 mmHg の減圧下で蒸留して、155 ~ 196℃ の留出分をポリエーテルジオール (III) として得た。ポリエーテルジオール (III) の物性を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

〔液状ポリエーテルカーボネートジオールの製造〕

実施例 1 と同様の反応器に、前記ポリエーテルジオール (III) 1. 4 0 モル、ジメチルカーボネート (宇部興産 (株) 製) 1. 4 7 モル、及びテトラ n - ブトキシチタン (触媒) 0. 1 8 2 ミリモルを仕込み、還流下、160℃ で 2 時間保持した。次いで、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、6. 5 時間かけて 190℃ まで徐々に昇温し、その後、温度を 190℃ に保ったまま、300 mmHg で 0. 5 時間、更に 100 mmHg で 4 時間かけてメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留出させた。引き続き、1. 3 ~ 0. 2 mmHg で 4 時間かけてポリエーテルジオールを留出させながら反応させて、液状ポリエーテルカーボネートジオールを得た。

【 0 0 4 1 】

得られた液状ポリエーテルカーボネートジオールは、実施例 1 と同様に触媒を不活性化させた。最終的に得られた液状ポリエーテルカーボネートジオール (F) の物性を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

	ポリエーテルジオール					
	記号	アルキレン基	n, m	Mn	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)
実施例1	I	(a)、(b)	(n) 1.575	188	598	0.033
実施例2	IV	(a)、(c)	(m) 1.756	220	510	0.158
実施例3	II	(a)、(b)	(n) 1.232	172	652	0.007
実施例4	III	(a)、(b)	(n) 2.328	220	510	0.036
比較例1	DEG	(b)	—	106	1058	
比較例2	TEG	(b)	—	150	748	

注)EO:エチレンオキシド、PO:プロピレンオキシド

アルキレン基: (a) $-(CH_2)_6-$ 、(b) $-(CH_2)_2-$ 、(c) $-CH_2CH(CH_3)-$

n:アルキレン基(a)1モルに対するアルキレン基(b)の平均モル数

m:アルキレン基(a)1モルに対するアルキレン基(c)の平均モル数

DEG: $HO[(CH_2)_2O]_2H$

TEG: $HO[(CH_2)_2O]_3H$

【0043】

【表 2】

	ポリ エーテル ジオール	ポリエーテルカーボネートジオール					
		記号	OH価 (mgKOH/g)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	Tg (°C)	粘度 (Pa·sec)
実施例1	I	A	55.2	0.099	2034	-58.1	0.620
実施例2	IV	B	55.5	0.132	2021	-56.0	0.404
実施例3	II	E	56.4	0.062	1991	-60.1	0.906
実施例4	III	F	56.9	0.091	1971	-61.5	0.476
比較例1	DEG	C	49.7	0.020	2257	-33.0	2.250
比較例2	TEG	D	54.1	0.026	2073	-44.4	0.994

【0044】

以上の実施例及び比較例に見られるように、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、同一分子量で比較した場合、従来のものに比べて粘度及びガラス転移温度が明らかに低い。

【0045】

【発明の効果】

本発明により、従来技術が有する問題を解決できる液状ポリエーテルカーボネートジオール、即ち、低粘度で（取扱いが容易で）、かつガラス転移温度の低い（柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる）液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供できる。このため、本発明の液状ポリエーテルカーボネートジオールは、低粘度であることより樹脂原料や高分子改質剤として有用であり、更に、ガラス転移温度が低いことより、低温特性に優れた樹脂の製造や、優れた可塑化効果を有する高分子可塑剤としての使用が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、低粘度で（取扱いが容易で）、かつガラス転移温度の低い（柔軟性や低温特性を満足できる樹脂が得られる）液状ポリエーテルカーボネートジオールを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、アルキレン基（a）とアルキレン基（b）及び／又は（c）とがエーテル結合を介して結合してなるポリエーテルジオール（但し、アルキレン基（b）の平均モル数（n）及びアルキレン基（c）の平均モル数（m）は、アルキレン基（a）1モルに対して、それぞれ、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $1 < n + m \leq 5$ を同時に満たす数値である。）と、カーボネート化合物を反応させて得られる液状ポリエーテルカーボネートジオールによって達成される。

(a) $-(CH_2)_6-$

(b) $-(CH_2)_2-$

(c) $-CH_2CH(CH_3)-$

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 9 4 4 8 2	
受付番号	5 0 0 0 1 6 7 8 3 9 4	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 2 7 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年12月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
氏 名 宇部興産株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏 名 宇部興産株式会社